

TRU 廃棄物地層処分における C-14 の長期閉じ込め型パッケージの開発 その2 チタン合金を用いた金属容器

中村有夫*1 大和田仁*1 朝野英一*1 神徳敬*2 中山元*3

耐食層にチタン合金、強度構造に炭素鋼を使用した TRU 廃棄体金属容器について長期健全性評価を行った。

C-14 の半減期は約 5730 年であり、その影響を 1/1000 程度まで低減できる期間である 6 万年(半減期の約 10 倍)を、C-14 の閉じ込め期間の目標として設定した。この目標を達成するため、チタンの耐食性能を活用した耐食層の開発を実施してきた。

不働態皮膜の健全性評価については、想定処分環境における定電位保持試験の結果から温度を変数とする腐食電流密度の実験式を得て、6 万年間の累積腐食量を評価した。すきま腐食については、想定処分環境における生起条件を調査し、Ti.Gr-17 を候補材として選定した。水素脆化については、水素化物層成長予測モデルを採用し、温度・電流密度をパラメータとした定電流試験結果から 6 万年間における水素化物層厚さを推定した。破壊臨界厚さ並びにき裂進展モデルを考慮して、この厚さについてはき裂が発生しないことを確認した。水素脆化については、加速条件すなわち電流密度の違いによって、水素化物生成プロセスが異なるという知見が得られており、自然環境に近い条件での実験結果による、モデルの妥当性の確認が必要である。

Keywords : TRU, 廃棄体, C-14, チタン合金, ハル, エンドピース, 脱不動態化, すきま腐食, 水素脆化型応力腐食割れ, 性能評価

The long-term integrity of TRU waste package, with a titanium alloy for the outer corrosion resistance layer and carbon steel for the inner structural vessel, has been evaluated.

The target confinement period is settled at 60,000 years in this study (i.e., 10 times of half-life). So the outer corrosion resistance layer with titanium (Ti-Pd alloy) is developed through focus on the high corrosion resistance of Ti alloy as a technology that has long-term confinement.

In investigation about integrity of its passive film, the thickness of corrosion layer of 60,000 years is calculated by building an empirical formula between temperature and corrosion current density, considering the results of constant voltage examination in the TRU waste repository assumed environment. About crevice corrosion, its occurrence conditions is investigated in the TRU waste repository assumed environment, then, Ti.Gr-17 is selected as candidate material of the corrosion resistance layer. In investigation about SCC in Ti alloy, using the models of growth of hydride-layer, the thickness of hydride-layer after 60,000 years is estimated by the results of constant currents tests. Then, the hydride-layer of this thickness is confirmed not to generate cracks, in consideration of destructive critical hydride cracking thickness and the models of crack propagation. The knowledge that the process of generation of hydrogenated layers changes with differences in acceleration conditions (i.e., current density) is obtained. So we must confirm the adequacy of this model by the examination with natural condition.

Keywords: TRU, waste package, C-14, titanium alloy, hull, end piece, depassivation, crevice corrosion, hydrogen-induced stress corrosion cracking, performance assessment

1 緒言

TRU 廃棄物の地層処分における長期的な放射線学的影響においての重要核種は、可溶性かつ低収着性の長寿命核種の I-129 及び C-14 であることが明らかとなっている。C-14 の半減期は約 5730 年であり、その影響を 1/1000 程度まで低減できる期間はその半減期の 10 倍、およそ 6 万年という長さになる。

これまで、TRU 廃棄物の地層処分に用いる金属製廃棄体容器に関して、特にハル・エンドピースから放出される C-14 への対策として、廃棄体容器によって核種の長期閉じ込めを可能とする技術を開発してきた。

Fig.1 に金属容器の概要を示す。外側にチタン合金耐食層、内側に炭素鋼製強度構造を持つ高耐食性密封容器を

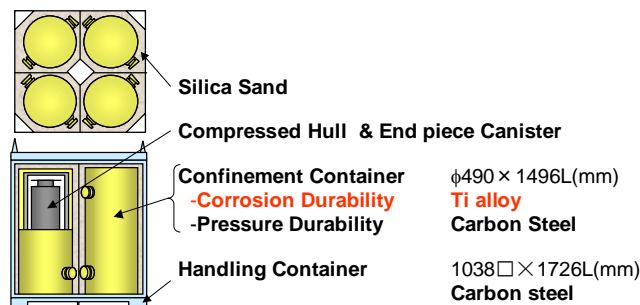


Fig. 1 Concept of the container for TRU waste package

4 体、炭素鋼製ハンドリング容器に内包する。ハンドリング容器内にはケイ砂を充填し、高耐食性密封容器を定置する。容器の閉じ込め機能は、材料及び構造に関わる健全性に依存すると考えられ、埋設後の地下環境による材料の腐食・劣化、及び力学的条件による構造力学的破損の 2 つの事象が核種閉じ込めに影響するものと考えられる。

廃棄体の設計要件[1]を Table 1 に示す。

上記のうち、耐食性以外の要件については、解析的検討及び既存の設計手法を用いることにより、廃棄体容器の基本設計が可能であり、各設計要件を満足する廃棄体容器の基本仕様を検討した[1]。残された課題は、放射性核種の長期閉じ込め性評価に資する耐食層材料の耐食性評価であった。

Development of waste packages for the long-term confinement of C-14 in TRU waste disposal : 2. Confinement container with titanium alloy by Ario Nakamura (a-nakamura@rwmc.or.jp), Hitoshi Owada, Hidekazu Asano, Takashi Jintoku, Gen Nakayama

*1 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター
Radioactive Waste Management Funding and Research Center
〒104-0052 東京都中央区月島 1 丁目 15 番 7 号 (パシフィックマークス月島 8 階)

*2 株式会社 IHI 原子力事業部 原燃・環境システム部 バックエンドプロジェクトグループ
Nuclear Power Division, IHI, Co., Ltd.
〒235-8501 神奈川県 横浜市 磯子区 新中原町 1 番地

*3 株式会社 IHI 基盤技術研究所 材料研究部 材料評価グループ
Research Laboratory, IHI, Co., Ltd.,
〒235-8501 神奈川県 横浜市 磯子区 新中原町 1 番地

Table 1 Requirements of waste package [1]

Items	Requirements	Basic specification
Long term confinement of radionuclides	Target period of confinement : 60,000 yr (corresponding to retrievability for about 100 years after closing)	Corrosion resistance : Ti-Alloy Pressure tightness : Carbon steel
Temperature	Heat generation of TRU waste (Fig.2)	Maximum temperature 80°C
Radiation shielding	Dose equivalent rate as : surface= less than 2 mSv 1m from surface= less than 100 uSv (with additional radiation shield)	With 35cm assist radiation shield) dose equivalent rate as : surface = 1 mSv 1m from surface= 50 uSv
Inflammability	Incombustible	Using incombustible material
Impact resistance	Fall from forklift handling height	The safety of falling from 5.5m (height of the top of stacked 4 steps)
Loading resistance	Stack loading	The integrity of loading under stack
Earthquake resistance	Never turning over in case of an earthquake	The overturning moment in case of an earthquake

想定される処分環境における耐食層材料として選定したチタン合金の腐食形態は、①不動態条件下における均一腐食、②すきま腐食、③水素脆化に起因する応力腐食割れ(SCC)である。今回は過去に報告されたチタン合金に関する種々の知見も取り纏めながら、耐食層材料の腐食速度の定量化ならびに長期健全性モデルを構築し、耐食層の6万年間の健全性を体系的に検討した。

2 チタン合金の腐食試験

材料の耐食性評価では、想定処分環境に応じた腐食形態について評価することが重要である。Fig.2にTRU廃棄物想定処分環境[2]において想定される温度環境[1]を示す。耐食層候補材料として検討したチタン合金については、処分後初期の比較的高温・酸化性雰囲気では脱不動態化及びすきま腐食が、処分後後期の還元性雰囲気では水素に起因

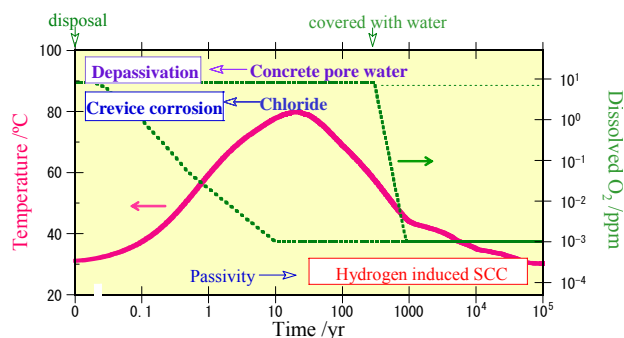


Fig. 2 Assumed temperature transition of the disposal site conditions over time [1]

Table 2 Evaluations about corrosion modes [1]

Assumed corrosion mode	Condition	Requirement	Evaluations
Depassivation	Oxidizing / reducing environment	Maintain passive state	Passive current density
Crevice corrosion	Oxidizing environment	No crevice corrosion susceptibility	$E_{sp} < E_{R,CREV}$ Esp: Free corrosion potential ER,CREV: Corrosion-crevice repassivation potential
Hydrogen-induced SCC	Reducing environment	Not an issue during containment period	Long-term prediction model

する応力腐食割れ(SCC)が懸念されることが報告されている[3,4]。また、長期の健全性が期待されるため、安定した不動態皮膜を形成した場合においても、その均一腐食速度が微小で腐食代を増加させる要因にならないことを確認しなければならない。耐食性評価における各腐食形態に対する評価内容はTable 2[1]のとおりとした。

2.1 不動態皮膜の健全性評価

2.1.1 予備試験(自然浸漬試験, 動電位法)

チタンおよびその合金は極めて微小な腐食速度を示す高耐食性金属であるが、強酸性あるいは高アルカリ性環境においては脱不動態化して耐食性を失うことが報告されている[5]。本検討における金属容器はコンクリート内部に設置されるため、高アルカリ性環境に置かれることになり、想定温度も80°Cと高温であることから、比較的厳し

い条件と考えられる。したがって、想定処分環境においてチタン合金が十分な裕度をもって安定した不動態を保つことを確認しておく必要がある。

そこで、想定処分環境条件の上限として設定した模擬コンクリート平衡水条件（飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.103 \text{ mol dm}^{-3} [\text{NaOH}] + 0.106 \text{ mol dm}^{-3} [\text{KOH}]$, pH11.3 at 80°C ）ならびに、これに海水濃度の塩化物イオンを添加した溶液条件（上記 $+0.55 \text{ mol dm}^{-3} [\text{NaCl}]$, pH11.1 at 80°C ）について予備試験が実施された[8]。

不動態皮膜が生成される環境においては、自然腐食電位 E_{SP} （酸素が供給される条件で不動態皮膜が安定し、一定となった腐食電位 E_{corr} ）は環境の酸化性すなわち pH によって定まり、温度依存性は小さい。その関係については[6]によって pH 依存性の実験式（脱気環境）

$$E_{\text{sp}} = 0.733 - 0.0591 \text{pH} \quad (\text{V vs. SHE}) \quad (1)$$

が報告されており、ここから不動態における定常腐食電位の推定値が算出できる。[8]では自然浸漬試験の電位 E_{corr} が、式(1)で算出した E_{SP} に落ち着くことを確認した。結果を Fig.3 に示す。塩化物イオンの影響は小さいと考えられる。さらに、2.1.2 に示す長期定電位保持試験に適切な電位を求めた。試験装置を Fig.4、結果を Fig.5 に示す。

両試験とも供試材は市販の工業用純チタン Ti-Gr.1 を用いた。自然腐食電位測定は、高純度空気ガス吹き込み条件のもと、ポテンショスタット/ガルバノスタットの電位差計モードによって行った。一方、アノード分極曲線測定は高純度窒素ガスを通気した脱気条件で、カソード分極曲線測定は高純度空気ガスを通気した大気飽和条件で行った。

Fig.3 から、 80°C の模擬コンクリート平衡水条件中での Ti-Gr.1 試験片の自然腐食電位は、健全な不動態が維持された場合の自然腐食電位の報告例[7]とほぼ一致することが確認されている。また、[8]では Fig.5 の不動態条件での腐食速度を表す不動態保持電流密度 i_{pass} が、自然腐食電位である -0.2 V から貴側の $+0.6 \text{ V vs. SHE}$ 付近までの電位域において電流密度が電位に依存していないことから、このような高電位域での i_{pass} 測定結果をもって自然腐食電位における i_{pass} を代用できることが示され、以降の定電位保持試験においては、 i_{pass} 測定の保持電位として $+0.5 \text{ V vs. SHE}$ を選定した。

2.1.2 定電位保持試験

2.1.1 の Fig.3 自然浸漬試験の結果から 80°C の模擬コンクリート平衡水条件中における Ti が不動態を維持することを確認した。ただし Fig.3 右端の挙動から徐々に不動態の健全性が失われていく可能性も認められたため、この領域での微小な腐食速度を正確に定量化することが必要となった。不動態を維持した場合での腐食速度は極めて微小であるから、重量変化で評価するためには極端に長期の浸漬期間が必要である。また、試験片重量が増加してしまう場

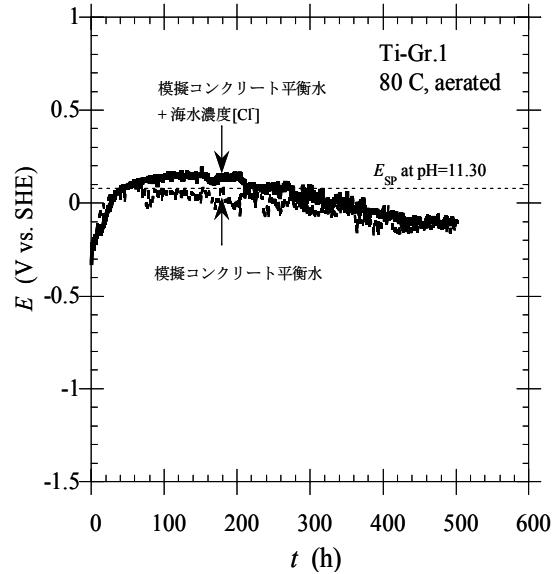


Fig. 3 Time dependence of E_{corr} of Ti-Gr.1 in simulated concrete equilibrium solution based on immersion test [8]

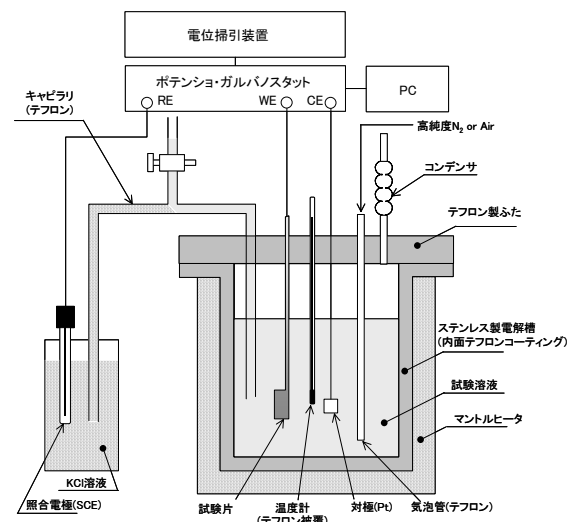


Fig.4 Schematic design of immersion test [8]

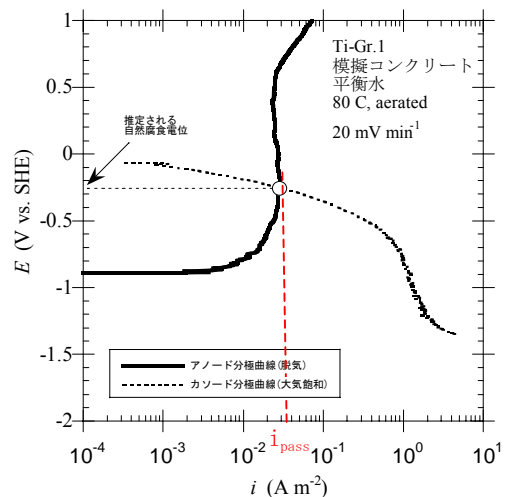


Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of Ti-Gr.1 at 20 mV min^{-1} in simulated concrete equilibrium solution [8]

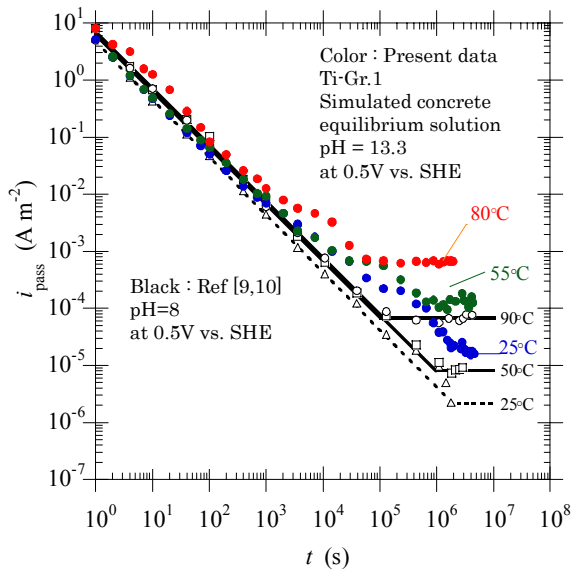


Fig.6 Time dependence of i_{pass} of Ti-Gr.1 in simulated concrete equilibrium solution for each temperature condition (+0.5 V vs. SHE; constant)

合は、正確な腐食速度を評価できないという難点もある。

一方、電気化学測定においては、 10^{-9} Aオーダーの電流まで測定することができ、極めて小さい腐食速度の定量化が可能である。そこで、微小な腐食速度を反応電流密度として評価できる電気化学的手法を適用することとした。

今回、[8]と同様に想定処分環境条件の上限として設定した模擬コンクリート平衡水条件について、25°C、55°C、80°C、+0.5 V vs. SHE定電位保持という条件で不動態保持電流密度 i_{pass} 測定を行い、腐食速度の定常値に及ぼす温度の影響を確認した。なお、試験装置、試験片形状ならびに試験条件は動電位法のカソード分極曲線のそれと同様の物を使用した。これらの時間依存性をFig.6に示す。図中には過去に実施されたpH = 8の中性条件における結果[9,10]も併せて示した。

いずれの温度条件においても i_{pass} は不動態皮膜の成長に伴って徐々に小さくなっていく。数百sec程度までは中性環境でのそれ[9,10]とほぼ一致しながら直線的に減少する。その後は中性環境での結果から乖離していくが、その挙動は温度によって異なり、中性環境の場合と同様に温度が低いほど i_{pass} が小さい値で定常となる(腐食電流密度 i_{corr} となる)傾向を示している。Fig.6では低下傾向が見られるものもあるが、試験期間内で得られた電流値を暫定的に腐食電流密度 i_{corr} として設定することとした。

腐食電流密度 i_{corr} と温度との関係を[4]と同様にFig.7にArrhenius plotとして示す。

Fig.7の右側の縦軸は、次の換算式より求められた平均侵食深さの腐食速度(\dot{L})である。

$$\dot{L} = \frac{\Delta W}{\rho S \Delta t} = \frac{M}{\rho z} \cdot \frac{i_{corr}}{F} \quad (2)$$

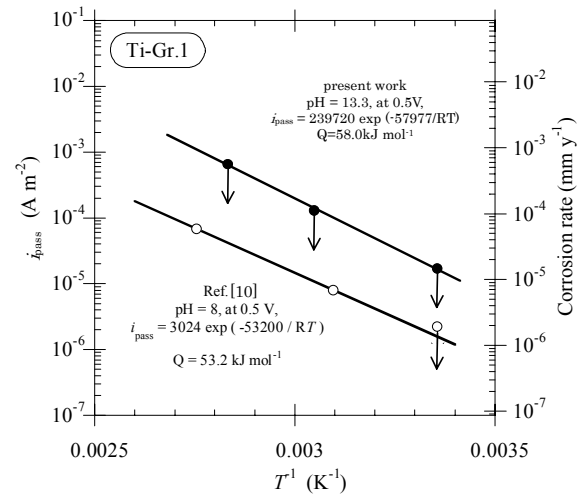


Fig. 7 Temperature dependence of Corrosion current density (+0.5 V vs. SHE; constant)

ここで、原子量 $M=47.90$ 、価数 $z=4(\text{g-eq mol}^{-1})$ 、 $\rho = 4.54 (\text{g cm}^{-3})$ 、ファラデー定数 $F=96485(\text{C mol}^{-1})$ を式(2)に代入して単位の換算を加えると、腐食速度 $\dot{L} (\text{mm y}^{-1})$ と腐食電流密度 $i_{corr} (\text{A m}^{-2})$ との関係として次式が得られる。

$$\dot{L} = 0.86 \cdot i_{corr} \quad (3)$$

Fig.7から、模擬コンクリート平衡水環境では中性条件に比して腐食速度が一桁程度増加することが考えられる。また、模擬コンクリート平衡水環境でのプロットは中性条件の[9,10]と同様に良い直線性を示し、腐食電流密度 i_{corr} はArrheniusの関係に従う。そこで最小二乗法近似を行って、 $i_{corr} (\text{A m}^{-2})$ の定常値の温度 $T (\text{K})$ 依存性について以下の実験式を得た。

$$i_{corr} = 239720 \exp(-57977/RT) \quad (4)$$

ここで気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。この実験式より、想定処分環境の温度に応じて必要な腐食速度を検討することができる。

2.1.3 腐食量の評価

(3)、(4)式により、定置後、不動態化後の所定時間経過後のTi合金の腐食量は、主に廃棄体周囲の温度変化に対応した不動態保持電流密度に比例した腐食速度で進行すると考えられる。

(4)式を用い、処分場の温度変遷の考慮も含めた以下の3つのケースで6万年の累積腐食量の見積を行った。

- ①80°C(一定)/6万年
- ②80°C(一定)/1000年+1000年後の温度が維持
- ③詳細熱解析[11]に基づく温度履歴

ケース③詳細熱解析に基づく温度履歴を考慮した場合とケース②においては、定置後 60,000 年後の腐食量はそれぞれ 1.77mm, 3.94mm となる。密封容器の耐食層厚さは 7mm であるため、不働態皮膜を形成した場合における均一腐食速度に対して、耐食層が確保される。

一方、ケース①では、定置後 60,000 年後の腐食量は約 32.6mm となり成立しないが、これは実際の温度条件としては厳し過ぎ、想定が不適切な条件である。

2.2 すきま腐食生起条件の確認試験

明石ら[12]によって報告されたすきま腐食生起の判断のコンセプトをFig.8に示す。自然腐食電位 E_{SP} とすきま腐食生起臨界電位 $E_{R,CREV}$ を比較し、 E_{SP} が $E_{R,CREV}$ よりも低い電位域にあれば、すきま腐食は生起しない。

$E_{R,CREV}$ の測定は、「進展しつつあるすきまが停止する」条件を求めるための試験手法で、すきま試験片の往復極実験から求められる（この測定方法はJIS G0592 ステンレス鋼の腐食すきま再不働態化電位測定方法に従った）。

Fig.8 より $E_{R,CREV}$ は、塩化物イオン濃度の増加および温度の上昇とともに低下するため、本件においてすきま腐食に関する最も過酷な条件は、最高温度である 80°C、かつ、0.6 mol l⁻¹ [NaCl]となる。

[1]において報告した通り、pHの上昇に伴い $E_{R,CREV}$ は上昇し、 E_{SP} は低下するため、高pHではすきま腐食は生起しにくくなる。想定処分環境条件である模擬コンクリート平衡水は高pHであるが、安全側に考えるために、コンクリートが全て流出した場合の中性環境(pH=8程度)ですきま腐食試験を実施することとし、溶液は 80°C、0.6 mol l⁻¹ [NaCl]、pH=8.2とした。

[4]にて検討した、pH=8.2における様々なチタン合金のすきま腐食生起臨界条件 (E_{SP} と $E_{R,CREV}$ が等しくなる温度)をFig.9に示す。Ti-Gr.1は、想定処分環境条件ですきま腐

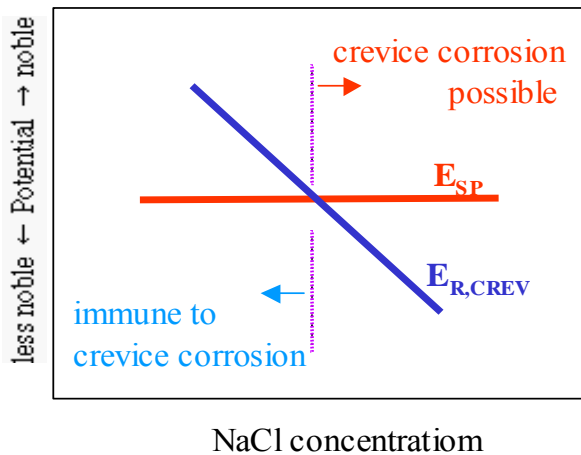


Fig. 8 Conceptual diagram of critical conditions for crevice corrosion initiation [12]

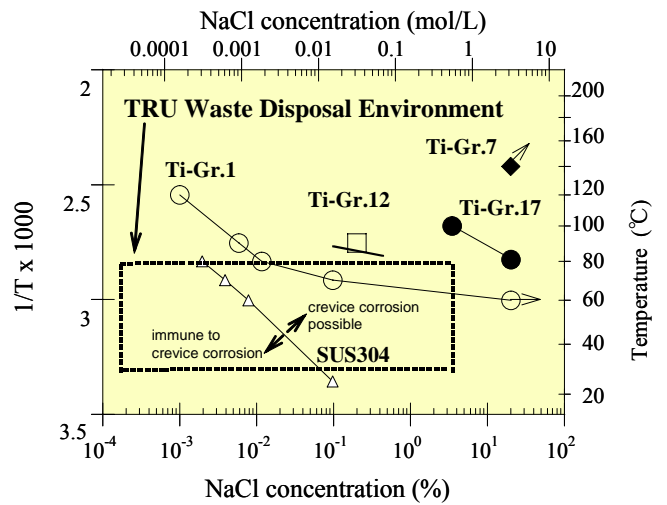


Fig. 9 Crevice corrosion initiation temperature vs. chloride concentration for Ti-alloys (pH=8.2) [4]

食が生起するが、Pdを含む合金種であるTi-Gr.17 (0.05%Pd) やGr.7 (0.15~0.2%Pd) においては生起しないことを確認した。

2.3 水素化物生成挙動の試験結果

2.3.1 水素化物層の生成

pH3の酸性条件(H₂SO₄のみで調整, Ti-Gr.2相当を使用)で行われたPhillipsらの先行研究[13,14]では、水素化物層厚さδは電気量一定の条件で電流密度を低下させると増加する、と報告されている。

我々の過去の研究[1]においては、200MPaの定荷重付与のもと、外部電源を用いて電流密度を一定値に保つ定電流試験を、Ti-Gr.1, Ti-Gr.7, Ti-Gr.17について、種々の条件(0.6 mol l⁻¹ [NaCl], 80°C, 0.1~40A/m², pH 3, 8.2, 10.5,

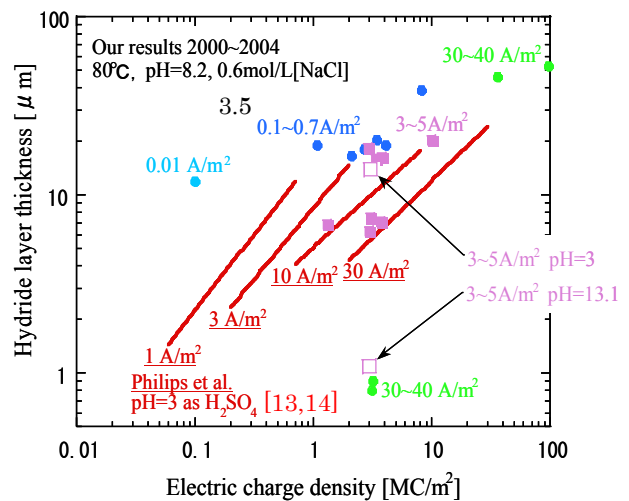


Fig. 10 Relationship between hydride layer thickness and electric charge density (hydrogen evolution)

13.6) において実施しており、これらの結果とPhillipsらの3~10A/m²の試験結果[13,14]をFig.10 に整理した。ここでは水素化物層成長に注目するために、き裂発生に至る前の結果のみをプロットしている。

pHの寄与については、Phillipsらの結果 (pH=3) と我々の結果 (pH=8.2) の様相から判断するに、pH値の上昇と共に水素化物層厚さは薄くなる傾向がある。また、3~5A/m²については別途実施したpH=3,13.2 の結果も併せて記した (□)。この結果も上記の傾向を呈していると言える。

通電電流量 (水素発生量) に注目すれば、[1]の試験結果はPhillipsらの試験結果の延長線近傍にプロットでき、ほぼ同等の試験結果を得ているものと言える。

2.3.2 水素化物の成長に起因する応力腐食割れ

Fig.11 に、[1]において報告した針状水素化物の表面蓄積、

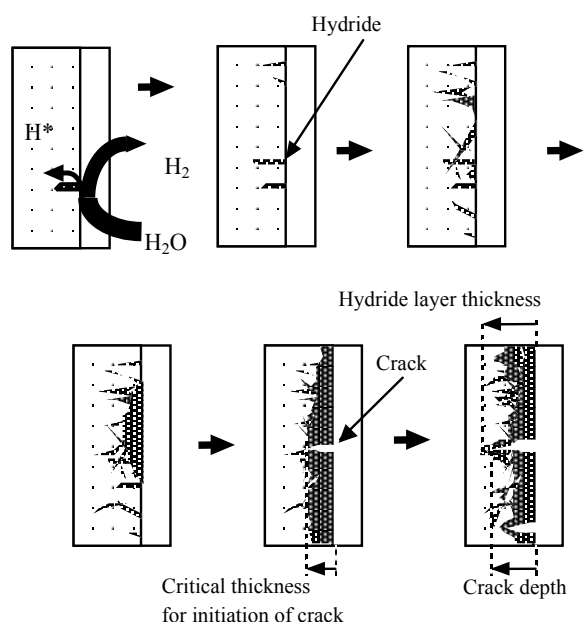


Fig. 11 Schematic diagram of growth of titanium hydride phase and crack

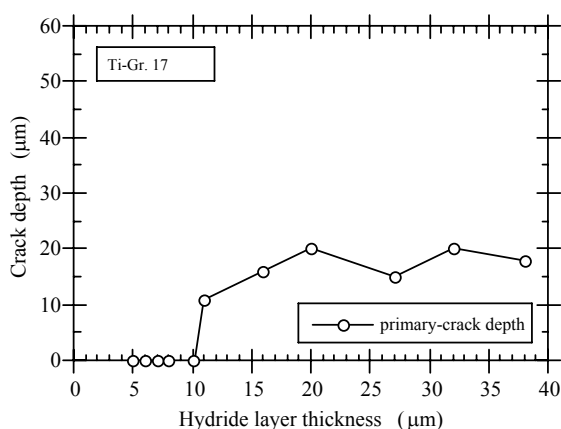


Fig.12 A relation between the hydride thickness and the depth of the primary cracks found in Ti-Gr. 17 [9]

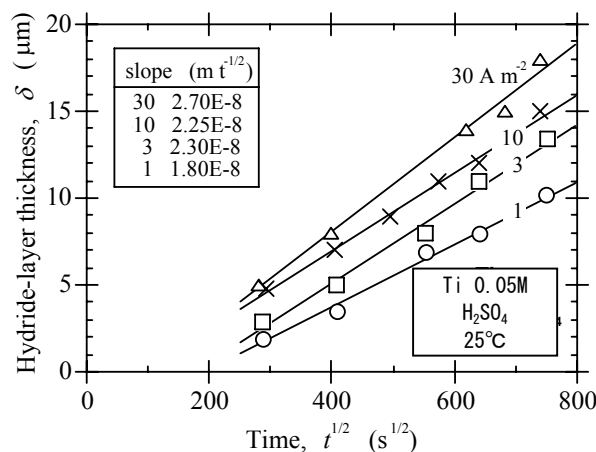


Fig.13 Example of time dependence of hydride thickness for alpha-titanium alloy [13]

および水素化物層の破壊によるき裂生起過程の概念図を示す。

水素吸収量が少ない場合には、水素化物は針状にランダムに析出する。より多くの水素を吸収した場合、水素化物は層を形成し、層の成長に伴い層状の水素化物の一部にき裂が入ると考えられる。

中村らの報告[9]では、種々の条件で試験されたTi-Gr.17試験片に観察されたき裂について、一次き裂部分の深さと水素化物層厚さとの関係が調べられており、その結果をFig.12[9]に示す。中村らの報告[9]の試験範囲内では水素化物層厚さが10 μmに達した試料において、き裂発生が認められており、この値がき裂生起の境界値とされている。また、純チタンTi-Gr. 1についても同様の結果が報告されている。これらの知見により、き裂発生のための水素化物層破壊臨界厚さ δ_c を暫定的に10 μmと見なすこととし、水素脆化長期健全性について考察することとした。

2.4 水素脆化長期健全性予測モデル

ここでは、既報告の研究成果を元に、水素化物層成長ならびに水素化物誘起応力腐食割れき裂進展の2つのモデルを説明し、6万年の進展深さ (水素化物層厚さ、SCCき裂深さ) の計算結果を示す。

Fig.6 より、想定処分環境での水素の進展率 (自然浸漬状態) と一致する不働態保持電流密度は $10^{-6} \sim 10^{-4}$ A/m²以下と考えられる。これは今回試験した結果であるFig.10の0.01, 0.05A/m²よりもさらに低い値ではあるが、単位時間当たりの水素化物層厚さという観点でこれまで得られた結果を用いて評価式ならびにモデルを構築することで、保守的に議論を進めることとした (Fig.13 水素化物層厚さの時間依存性[13]の結果においては、経過時間を考慮すれば、電流密度の大きい条件で水素化物層が厚く生成している)。

2.4.1 水素化物層成長モデル

Ti-Gr. 1, Gr. 17等の α -相Tiの室温における水素固溶限は圧力、応力、合金成分の影響を受けるが、それは20~

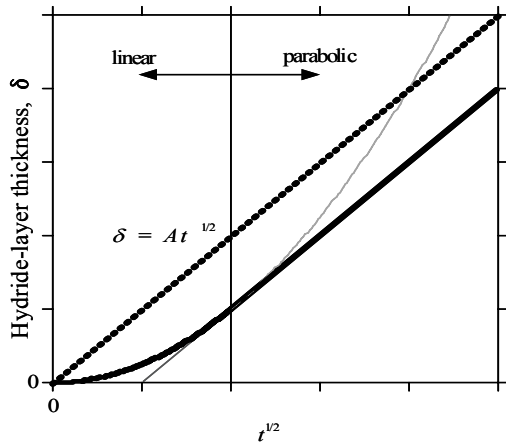


Fig.14 Schematic diagrams of hydride layer growth curve[29]

150 ppm程度であって極めて低い[17]. 金属内に吸収された水素濃度が固溶限を超えるとTi-水素化物は金属中に析出する[9,13-15,18-26]. これらは当初は針状晶状に析出し、これが濃密化することによって板状の水素化物層が形成され、板厚方向に向かってその厚さを増して行くと考えられる[9,13-15,20-25]. Phillipsら[13]による25°Cの0.05 mol dm⁻³ H₂SO₄水溶液環境における工業用純Ti (Ti-Gr. 2 相当) のカソード水素チャージ実験結果を、水素化物層厚さと時間の平方根との関係としてFig.13 に示す. 水素化物層厚さ δ - 時間の平方根 t^{1/2} プロットは電解電流密度条件によらず常によい直線性を示し、電解電流密度が大きいくほど勾配が大きくなり、水素化物層成長速度が大きくなる. また、各電解電流密度におけるプロットにあてはめた直線のt-切片は常に+側にある.

他の報告例[14,15,22,25,27,28]でも、これらは同様の傾向を見せる. 水野らの観察結果[22]によれば、水素化物層成長に誘導期間はないとの報告があり、[29]によれば Fig.14 の太線に模式的に示すように、当初は直線則に従い、その後は放物線則に従う挙動をとる、との報告がある.

本稿では、明石らの報告[29]によるモデルに今回の試験結果を含む種々の知見を適用することとする. すなわち、取り扱いの簡便さとそれが保守側評価になることから、図中に破線で示すような、原点を通る放物線則;

$$\delta = At^{1/2} \quad (5) [29]$$

で水素化物層成長を近似する. ここに、δ: 水素化物層厚さ、t: 時間、A: 速度係数、であり、以下で速度係数 A について議論する.

2.4.2 水素化物層成長速度係数の水素化物層最外面の水素濃度依存性(水素拡散モデルの導入)

Fig.15 に水野らの測定結果[24] (表面からエッチングにより水素化物層を溶解し、エッチング液中に溶解した水素ガス量を分析) と、Fig.16 に中村らの SIMS 分析結果[9]

をそれぞれ示す. 表面の酸化皮膜内からは多量の水素が検出され、表面から深さ方向の水素濃度勾配は急峻である. 一方、水素化物層内でも深さ方向に緩やかな水素濃度勾配が認められる.

水素化物層は δ - 水素化物 (TiH_n: 1.54 < n < 2.0) 単相であることが報告されており[9,22,30], 水素化物層外表面の水素濃度 C₀ は電解時間に依存せず、もっぱら電解電流密度 i_c にのみ依存することも報告されている[30]. また、水素化物層最内面の水素濃度は δ - TiH_n の結晶構造を保持できる下限の格子定数 = 4.40 Å に対応する n = 1.56 に固定されていて、水素化物単相層最内面から深さ方向に δ - TiH_{1.56} と α - Ti との混合層が若干存在するとの報告もある[22,30].

水素化物層最外面における水素化物層成長速度係数の水素濃度依存性が明石らによって検討されている[29]. x-軸をFig.16の水素化物層外表面 (oxide layer と δ - TiH_n の境界面, x = 0) から肉厚方向にとると、C を水素濃度、t を時間、D_H を水素拡散係数として、Fick の第二法則は以下に与えられる.

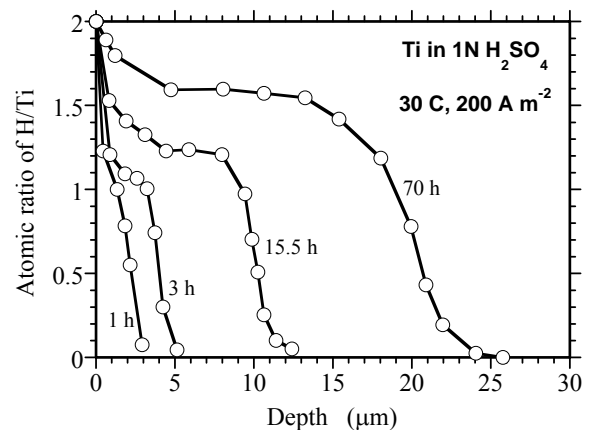


Fig.15 Depth direction of Ti-Gr.1 specimens after hydrogen evolution [24]

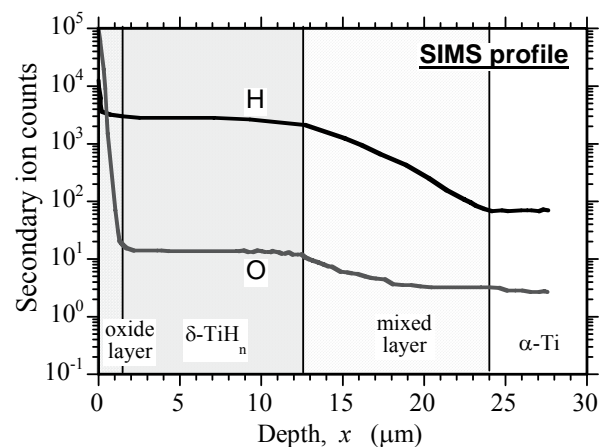


Fig.16 Depth direction of Ti-Gr.17 specimens after hydrogen evolution at 0.7 MC/m² [9]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6) [29]$$

ここで、 C_0 を水素化物層外表面 (oxide layerと δ -TiHnの境界面) の水素濃度として、これが時間に対して一定であるとして式(6)を解くと;

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (7)[29]$$

となる。 $x = \delta$ における濃度勾配を $x = 0$ におけるそれと等しいと仮定すると、濃度勾配は;

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=\delta} = \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = -\frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (8)$$

で与えられる。 C_m を水素化物層内の平均水素濃度とすると、 $x = \delta$ における流束は $C_m(dx/dt)$ であるから、Fickの第一法則により;

$$C_m \frac{dx}{dt} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=\delta} = D \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (9)$$

と表される。これを積分すると;

$$C_m x = 2C_0 \left[\frac{D(t-t_0)}{\pi} \right]^{1/2} \quad (10)[29]$$

となる。ここに、 t_0 は定数であって、誘導期間を表すが、本稿では保守側評価として、 $t_0 = 0$ と評価する。

以上の[29]による知見より、 $C_m x$ は単位面積あたりの水素化物層内の水素総量 q であって、水素化物層厚さ δ は、 M_{Ti} 、 M_H をそれぞれTiあるいは水素の原子量、 ρ_{TiHn} をTiHnの密度として、 $\delta = [(M_{Ti} + n M_H)/(n M_H \rho_{TiHn})] q$ となる。従って、式(10)から δ は;

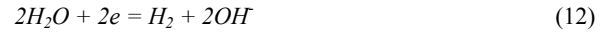
$$\delta = \frac{2C_0(M_n + nM_H)}{nM_H \rho_{TiHn}} \left[\frac{D(t-t_0)}{\pi} \right]^{1/2} \quad (11)$$

と表すことができる。すなわち、水素化物層厚さ δ は水素化物層外表面の水素濃度 C_0 と比例関係にあると考えられる。

2.4.4 水素化物層成長速度係数の電解電流密度依存性

ここでは、式(5)の水素化物層成長則における速度係数Aの電解電流密度*i*依存性を検討する。

実際の処分容器の場合のように、完全脱気水溶液環境に自然浸漬された金属上における水素発生反応は、中性〜アルカリ性条件では;



これは以下のように2つの素過程から構成される。すなわち、速度の速い水素イオン H^+ -aq 放電反応 (Volmer 反応);



と、それに続く吸着水素原子 H_{ad} の再結合反応 (Heyrovsky 反応);



とから成り、後者が律速反応となることが報告されている[31]。この場合の水素原子吸着はTimkinの等温吸着に従う[31]ことから、吸着水素原子 H_{ad} の表面被覆率 θ_H は水素ガス分圧 p_{H_2} の関数として、次式[32];

$$\theta_H = k_1 + k_2 \ln p_{H_2} \quad (15)$$

で与えられる。一方、水素ガス分圧 p_{H_2} と過電圧 (平衡電位からのずれ) η との関係は、Tafel係数を $B = B_A = B_C = (2RT)/F$ として、次式[32];

$$p_{H_2} = \exp[-(4/B)\eta] \quad (16)$$

で与えられる。従って、吸着水素原子 H_{ad} の表面被覆率 θ_H は過電圧 η の関数[1]として;

$$\theta_H = k_1 - (4 k_2/B)\eta \quad (17)$$

と表すことができる。

過電圧 η とカソード電流密度 i_c との関係はButler - Volmer式;

$$i_c = i_0 [\exp(-\eta/B_C) - \exp(\eta/B_A)] \quad (18)$$

で与えられる。ここで、 $B = B_A = B_C$ 、 $b = 2.303B$ として、カソード分極なので $\eta < 0$ であって、 $|\eta|$ が大きいときには右辺第2項は無視できるから、過電圧 η は次式[29];

$$\eta = -b \log(i/i_0) \quad (19)$$

で与えられ、 $|\eta|$ が小さいときは $\exp \eta$ を $1 + \eta$ で近似[29]して;

$$\eta = -(b/2) (i/i_0) \quad (20)$$

で与えられる。

式(19)および(20)を式(17)に代入することにより、 i/i_0 が大きいときと小さいときでそれぞれ次式[29];

$$\theta_H = k_1 + 9.212 k_2 \log(i/i_0) \quad (21)$$

$$\theta_H = k_1 + 2 k_2 (i/i_0) \quad (22)$$

と表現される. この代入過程で Tafel 係数 $b = 2.303B = (2.303 RT)/F$ は相殺されてしまうから, 温度 T の項も相殺されてしまい, 吸着水素原子の表面被覆率 θ と電流密度 i との関係は温度 T に依存しない.

なお, 水素化物層最外面の水素濃度 C_0 は式(15)~(22)で検討した金属表面における吸着水素原子 H_{ad} の表面被覆率 θ_H に比例すると仮定し, 水素化物層厚さ δ が水素化物層外表面の水素濃度 C_0 に比例していること, 水素化物層外表面の水素濃度 C_0 は電解時間に依存せず, もっぱら電解電流密度 i にのみ依存することから, 水素化物の時間依存性の筒井ら[33]のデータを[29]のモデルに当てはめると;

$$[a] i = k_3 i_0 [\exp(A/k_4) - \exp(-A/k_4)] \quad (23)$$

$$[b] i = k_3 i_0 \exp(A/k_4) \quad (24)$$

$$[c] i = (2k_3 i_0 / k_4) A \quad (25)$$

$$k_3 i_0 = -1.41, \quad k_4 = 7.26 \times 10^{-9}$$

(式[b],[c]の導出では上記式(19), (20)導出時と同様の仮定

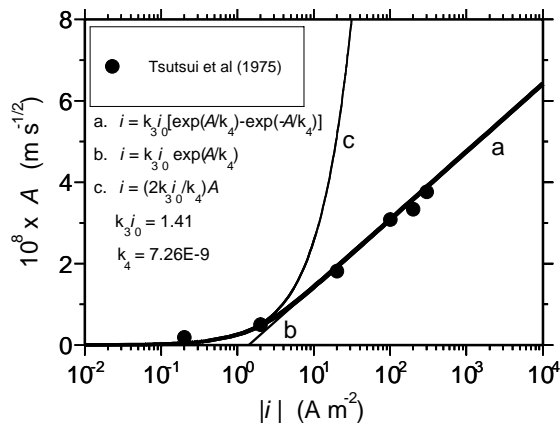


Fig.17 Application of rate constant, A, to experimental data [29]

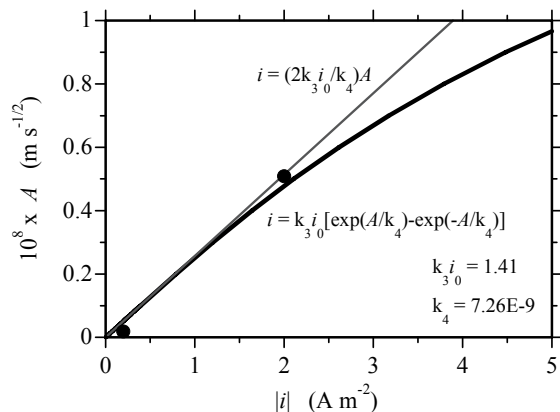


Fig.18 Linear plot of low current density area [34]

を行う)として, Fig.17[29]の太線が得られる. モデル(太線)は筒井ら[33]のデータに良く対応している. Fig.17に見るように, 電解電流密度 $|i| \geq 20$ ($A m^{-2}$)のデータは式(24)の対数則モデル(細線b)で表現され, 電解電流密度 $|i| \leq 2$ ($A m^{-2}$)のデータは式(25)の直線則モデル(細線c)で表現される.

Fig.17に当てはめたモデルの低電流密度領域を拡大し, 線型表示で示したものを Fig.18に示す.

ここに見るように, $|i| < 1 A m^{-2}$ で確実に式(25)の直線則で近似でき, 筒井ら[33]のデータをよく表現できている. また, 直線則は, $|i|$ のより大きい領域では保守側評価を与える. なお, 式(25)の直線則のパラメータ, $k_3 i_0$ および k_4 は, 実験が容易な高電流密度領域のデータを式(24)の対数則に近似して求めることができるから, 実用上有用である.

2.4.5 水素化物層成長速度係数の温度依存性

上述のように, 式(21)および(22)への代入過程で Tafel 係数 $b = 2.303B = (2.303 RT)/F$ は相殺されてしまうから, 温度 T の項も相殺されてしまい, 吸着水素原子の表面被覆率 θ_H と電流密度 i との関係は温度 T に依存しないから, 電解電流密度 i と水素化物層表面の水素濃度 C_0 との関係は温度に依存しない[29].

従って, 式(5)と(11)との関係から, 速度係数 A の温度依存性にはもっぱら水素拡散係数 D_H の温度依存性が寄与していることになる. [1]にてまとめた Phillips らの実験結果を Fig.19 に, ここから求めた速度係数 A の温度依存性を Fig.20 に示す.

Fig.20に見るように, 速度係数 A は Arrhenius 型の温度依存性を示し, プロットに当てはめた直線から見かけの活性化エネルギーは $24.4 kJ mol^{-1}$ と計算される[1].

以上の検討結果から, 定電流密度の速度定数 A は, i/i_0 が大きいとき次式[29];

$$A = A_0 \log[i/(k_3 i_0)] \exp[-Q/(RT)] \quad (26)$$

i/i_0 が小さいとき次式[29];

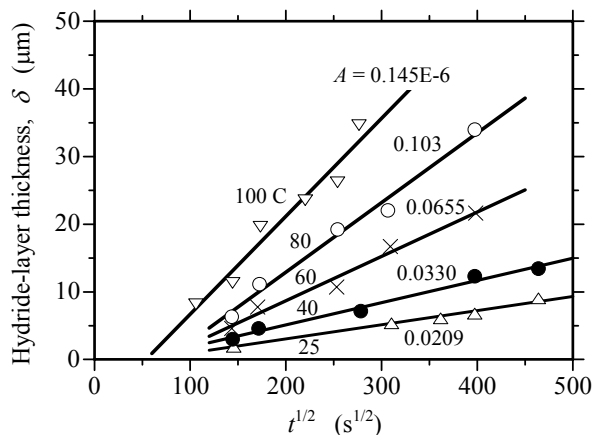


Fig.19 Time dependence of hydride layer thickness in a variety of temperature [34]

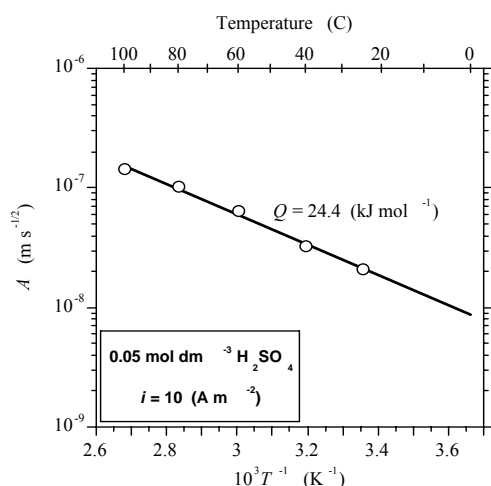


Fig.20 Temperature dependence of rate constant, A, based on the Philips Data [34]

$$A = 2 \cdot A_0 [i/(k_3 i_0)] \exp[-Q/(RT)] \quad (27)$$

となる。ここで、 $k_3 i_0 = -1.41$, $Q = 24.4$ (kJ mol⁻¹)とする。

2.4.6 その他の水素化物層成長速度係数への影響

その他、材料因子として合金元素の影響、環境因子として pH 依存性が考えられる。

合金元素の影響については、従来の検討におけるデータのほとんどが合金元素としてのPdを含まない工業用純チタン (Ti-Gr. 1~3) に関するものであるのに対して、本研究ではTi-Gr. 17を中心とした、Pd添加合金を対象としている。本研究で実施された種々の実験結果は明石ら[34]によってまとめられている。80°C, pH=8.2, $i = 42 \sim 44$ (A m⁻²)の条件における水素化物層厚さ δ とPd添加濃度との関係をFig.21に示す。図に見るように、Pd添加濃度の影響はほとんど認められない。

pH 依存性については、Phillips ら[14]の実験が水素吸収量に対する大きな pH 依存性を示している一方、Tomashov ら[21]は pH 依存性を小さいとしており、今後継続して評価が必要である。

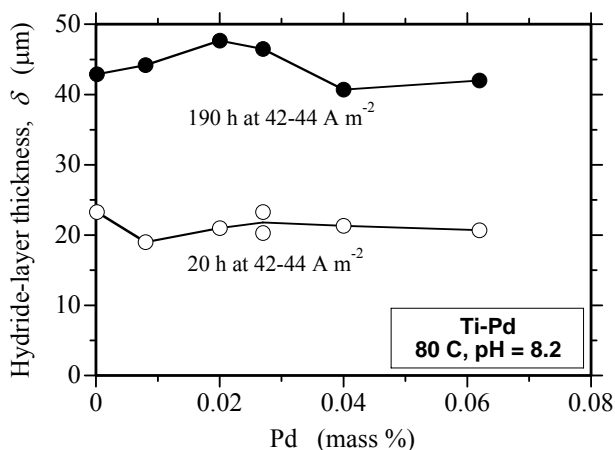


Fig.21 Relation between thickness, δ , of hydride layer and Pd addition density [34]

2.4.7 水素化物誘起応力腐食割れき裂進展モデル

90°Cの中性水溶液環境において、定電流保持によりカソード電解チャージされながら定荷重保持された工業用純チタン (Ti-Gr.1) 試験片についての観察結果が[9,15]により報告されている。この系の水素化物脆化応力腐食き裂発生/進展過程は以下 Fig.11 [15,16]と同様に以下のように考えられている[9,15]。

- 金属表面から Ti 水素化物層が形成され、板厚方向に発展する、
- 水素化物層厚さ δ が破壊臨界厚さ δ_C (観察結果では $\sim 10 \mu\text{m}$) に到達すると、水素化物層が機械的に割れる、
- き裂先端で新生面が露出し、そこで再び水素化物層が形成される、
- き裂先端部の水素化物層厚さが破壊臨界厚さに到達すると、再び水素化物層が機械的に割れる、
- この過程を繰り返して、き裂が進展する、という形にモデル化される。

中村らの報告[9]によれば、き裂先端における水素化物層の形成、成長、およびき裂発生の繰り返し過程の中で、き裂進展速度 da/dt は次式[9]

$$da/dt = A/(\delta_C^2/A^2 + \epsilon_C/\epsilon_{CT})^{-1/2} \quad (28)$$

で与えられる。ここで、 δ_C : 水素化物層の破壊臨界厚さ、 ϵ_C : 水素化物層の破壊臨界ひずみ、 ϵ_{CT} : き裂先端ひずみ速度である。この式は、Aが十分大きいとき、次式[9]

$$da/dt = A/(\epsilon_C/\epsilon_{CT})^{-1/2} \quad (29)$$

に近似でき、一方、Aが十分小さいときは次式[9]

$$da/dt = A^2/\delta_C \quad (30)$$

に近似できる。

前章まで述べたように、水素化物成長速度係数Aは極めて小さいから、き裂進展速度は式(30)で近似的に表すことができると考えられる。すなわち、速度係数Aと水素化物層の破壊臨界厚さ δ_C が定量化されれば、き裂進展速度を予測可能である[29]。

2.4.8 6万年の進展深さの計算結果

式(27)で述べた物質拡散による水素化物生成に基づく水素化物層成長予測モデル、および式(30)で述べた水素化物層の割れによるき裂進展モデルに基づいて6万年の閉じ込め性評価を実施し、Ti合金-炭素鋼複合型廃棄体容器の成立性の確認を行った。

水素化物層成長予測モデルの速度定数Aの導出については上記の議論から、水素化物厚さ δ の電流密度 i 依存

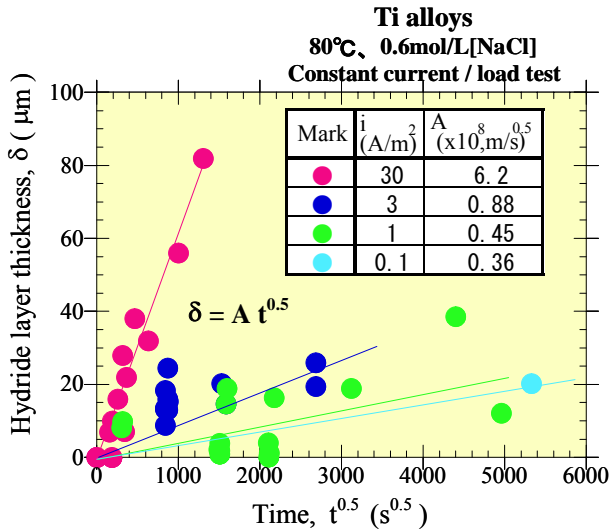


Fig.22 Time dependence of hydride layer thickness in a variety of current density conditions

性, 温度; T 依存性について検討する。

[1]においては過去の我々の試験結果, 電流密度をパラメータとした中性の海水起源地下水でのカソード分極試験について, 水素化物層厚さ δ と, 試験時間の平方根 $t^{0.5}$ との関係で水素化物層厚さの時間依存性を整理した。結果を Fig.22 に示す。電流密度は個々の試験で若干の幅が生ずるが, 概ね 0.1, 1, 3, 30A/m² のカテゴリーに分類・整理し速度定数 A を得ている。

また, [1]で得られた速度定数 A の電流密度依存性を Fig.23 に示す。ここで, 曲線 a, b, c については, $k_3i_0 = -1.41, k_4 = 7.26 \times 10^{-9}$ の条件での式(23,24,25)の計算結果である。

大電流密度条件において曲線 c 線上にあるが, 低電流密度側のデータは, 妥当な結果と考えられる。温度をパラメータとした電流密度 3A/m², 0.6mol l⁻¹[NaCl], 中性環境でのカソード分極試験結果から得られた水素化物層厚さ δ と試験時間の平方根から導出した速度定数 A を温度依存性のグラフである Fig.24 に整理した。Fig.24 に見るように,

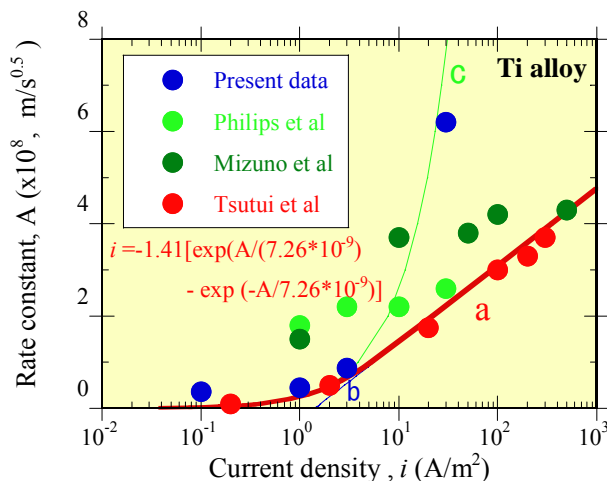


Fig.23 Current density, i , dependence of rate constant, A

速度係数 A は Arrhenius 型の温度依存性を示し, プロットに当てはめた直線から見かけの活性化エネルギーは 24.4 kJ mol⁻¹ と算出した。

さらに, モデル式(23)に $k_3i_0 = -1.41$ とした条件で当てはめ, 温度の逆数との関係で水素化物層厚さの温度依存性として用いる定数として A_0 を求める。速度定数 A_0 は, 電流密度にも依存するため, 活性化エネルギーを 24.4 kJ mol⁻¹ とし, 0.1~30A/m² の A_0 を計算により導出した。Fig.25 にその結果を示す。 A_0 は $1.011 \times 10^{-4} \sim 2.01 \times 10^{-4} (m/s^{0.5})$ の範囲を持ち, 保守的に最も高い A_0 である $2.01 \times 10^{-4} (m/s^{0.5})$ を以後の長期評価モデルに採用する。

以上の議論により, 式(5)の水素化物層厚さ δ の成長モデル式は, 自然浸漬状態となる想定処分環境では i/k_3i_0 が小さい条件で用いる式(27)の採用が最適であることがわかり;

$$\delta = 2 A_0 (i/k_3i_0) \exp[-Q/RT] t^{1/2} \quad (31)$$

ここで, A_0 は速度定数 $2.01 \times 10^{-4} (m s^{-0.5})$, k_3i_0 は -1.41, Q

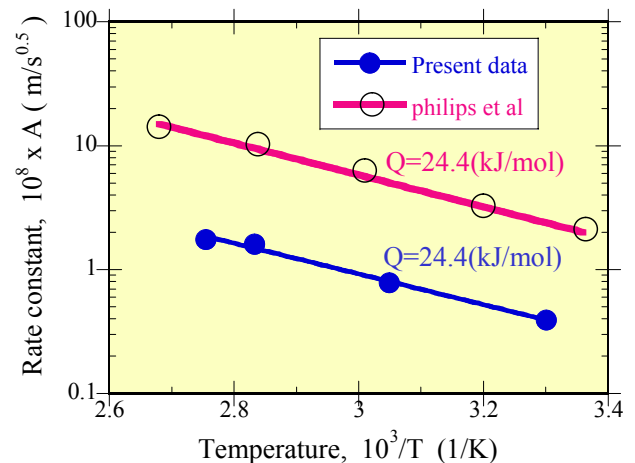


Fig.24 Temperature dependence of rate constant, A [1]

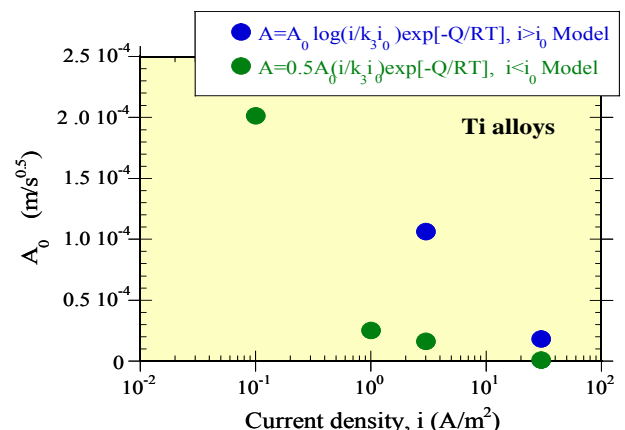


Fig.25 Application model expression dependence of rate constant, A_0

は活性化エネルギー $24.4 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ である。

式(31)において、電流密度値については定電位保持試験から得られた式(4)を用い、処分場の温度変遷の考慮も含めた3つのケースで水素化物層厚さの見積を実施した。

- ① 80°C (一定)/6 万年
- ② 80°C (一定)/1000 年+1000 年後の温度 (44°C) が維持
- ③詳細熱解析[11]に基づく温度履歴

ケース③詳細熱解析に基づく温度履歴を考慮した場合とケース②においては、定置後 60,000 年後の水素化物層厚さ δ はおのおの $2.5 \mu\text{m}$, $0.8 \mu\text{m}$ であり、き裂発生には至らない。

ケース①では、定置後 26,000 年後に $\delta_c=10 \mu\text{m}$ に達し、き裂生成領域に至る (60,000 年後の水素化物層厚さは $43 \mu\text{m}$)。しかし 2.1.3 でも述べたとおり、これは実際の温度条件としては厳し過ぎ、想定が不適切な条件である。

3 長期健全性評価

2.1.3 において式(3), (4)を用いて導出したアノード反応の腐食量(不働態化後の所定時間経過後の腐食量)と、2.4.8 において式(31)を用いて導出したカソード反応の水素化物量(水素化物層の成長厚さ)から全腐食量を計算した。

今回の成果をまとめて Table 3 に示す。想定処分環境において、廃棄体容器の健全性は担保される。

最も保守的なケース① $80^\circ\text{C}/60,000$ 年間一定の場合、不働態保持による腐食が約 33mm と大きく、さらに $43 \mu\text{m}$ とは言え、水素に起因する SCC き裂が起る・進展する。それに対して、ケース② $80^\circ\text{C}/1000$ 年間一定の後に 1000 年後の温度 (約 44°C) が維持される場合は、不働態保持による腐食が 4mm と廃棄体容器耐食層厚さの 7mm を下回り、かつ、SCC も起こさないことから、選定可能である。

4 まとめと今後の課題

過去に報告した成果ならびにチタン合金に関する種々の知見[1,4,7,8,10-12,16,26,29,34]を取り纏め、また、今回実施した不働態保持電流密度測定結果ならびに水素化物層厚さの総電気量依存性の検討結果を採り入れて長期健全性予測モデルを構築した。得られたモデルから想定処分環境におけるチタン合金製廃棄体容器の健全性を検討し、耐食層の 6 万年間の健全性が担保されることを確認した。今後の課題としては、以下を挙げる。

廃棄体の製作を考慮した場合、溶接構造は避けられず、一般に溶接熱影響による組織変化は耐食性に大きな影響を与えることが多い。しかしながら、Ti の溶接熱影響部の不働態健全性に関する検討例はほとんど報告されていない。したがって、溶接熱影響部の不働態健全性に関する検討は今後の重要な課題として挙げられる。また、不働態皮膜が破壊された場合の回復過程についても、今後評価が必要である。

水素脆化モデルについては、モデルの高度化と低電流密度条件における試験による水素化物生成挙動の確認、ならびに上記と同様、溶接熱影響部の影響確認が今後の重要な課題として挙げられる。モデルの高度化の観点では、モデルのパラメータ取得、例えば、合金組成、温度、pH、およびその他の水質因子依存性の確認が必要であり、き裂進展モデルの第 2 段以降のき裂進展挙動を定量的に解明するため、実験観察による評価から、拡散理論に基づくき裂後のき裂先端の水素化物生成モデルの構築ならびに実験観察との整合性確認が望まれる。

低電流密度条件の試験では、想定処分環境すなわち TiO_2 安定域での試験が行えるため、電解電流密度 i と水素化物層厚さ δ との関係データを合金組成、温度、pH、およびその他の水質因子の関数として蓄積し、既存のモデルの保守性を確認することが望まれる。この際には、より想定処分

Table 3 Analytical sum data of corrosion depth

	Total corrosion thickness	Corrosion thickness under i pass	hydride layer thickness	SCC cracking depth
Case ①	60,000 yr : 32.626 [mm]	60,000 yr : 32.583 [mm]	60,000 yr : 43.038 [μm]	10.000 [μm]
Case ②	60,000 yr : 3.945 [mm]	1,000 yr : 0.543 [mm] 59,000 yr : 3.399 [mm] 60,000 yr : 3.942 [mm]	1,000 yr : 1.960 [μm] 59,000 yr : 0.546 [μm] 60,000 yr : 2.505 [μm]	not occur
Case ③	60,000 yr : 1.767 [mm]	60,000 yr : 1.766 [mm]	60,000 yr : 0.807 [μm]	not occur

環境に近付けた条件での定電流保持試験が必要と考えられる。加えて、データ取得後は、表面酸化皮膜の寄与を考慮した水素発生カソード反応機構の再検討を行うことが望まれる。

謝辞

本報告は、経済産業省からの委託による「地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 放射化金属廃棄物炭素移行評価技術調査 -C-14 の長期閉じ込め技術の高度化-」の成果の一部である。

参考文献

- [1] 財団法人 原子力環境整備促進・資金管理センター：平成 16 年度 地層処分技術調査等 TRU 廃棄物関連処分技術調査 廃棄体開発調査報告書(2/2).
- [2] JNC and The Federation of Electric Power Companies: "Progress Report on Disposal Concept for TRU Waste in Japan", JNC TY1410 2000-001/TRU TR-2000-02 (2000).
- [3] G. Nakayama et al.: Workshop "Prediction of Long Term Corrosion Behavior in Nuclear Waste Systems", EFC Number 36, pp.373-394, NANEY (2003).
- [4] G. Nakayama, Y. Fukaya, M. Akashi, S. Sawa, T. Kanno, H. Owada, A. Otsuki, H. Asano, "Hydrogen-induced stress corrosion crack initiation and propagation in titanium alloys in deep underground environments", Proceedings of the 2nd International Workshop, "Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems", NICE, September 2004, EUROCORR2004, p.35-44, European Federation of Corrosion (2004).
- [5] T. Watanabe and K. Naito Zairyo-to-Kankyo Symposium (in Japanese), No. 35, p.503, (1988).
- [6] 中山 元, 福田敬則, 明石正恒: 腐食防食'93 講演集, p.415 (1993).
- [7] T. Fukuda, M. Akashi: Proc. Nuclear Waste Packaging - FOCUS'91, ANS, p.201 (1991).
- [8] 深谷祐一, 明石正恒, 朝野英一, 河原憲一, 坂本浩幸: TRU 廃棄物処分環境下における Ti 合金の脱不動態化挙動の検討, 第 49 回材料と環境討論会(2002).
- [9] N. Nakamura, Y. Fukaya, G. Nakayama, T. Kimoto, H. Ueda, M. Akashi: in "Chemistry and Electro-chemistry of Corrosion and Stress Corrosion Cracking: A Symposium Honoring the Contributions of R.W. Staehle," R.H. Jones, Eds., TMS, p. 615 (2001).
- [10] Y. Fukaya, M. Akashi: "Estimation of The Cathodic Hydrogen Evolution on Radioactive Waste Packaging Materials," CORROSION/2003, paper no.03680 (Houston, TX, NACE International, 2003).
- [11] 朝野英一, 河原憲一, 坂本浩幸, 中山元, 深谷祐一, 明石正恒: TRU 廃棄物廃棄体の開発(7)チタン複合金属容器廃棄体の材料選定, 日本原子力学会 2002 年秋の大会, F 40(2002).
- [12] 明石正恒, 辻川茂男: "すきま腐食臨界電位への誤解," 材料と環境, **45**, 106-109 (1996).
- [13] I.I. Phillips, P. Poole, and L. L. Shreir: "Hydride Formation During Cathodic Polarization of Ti - Effect of Current Density on Kinetics of Growth and Composition of Hydride", Corrosion Science, **12**, 855 (1972).
- [14] I.I. Phillips, P. Poole, L.L. Shreir: "Hydride Formation During Cathodic Polarization of Ti. Pt. 2. Effect of Temperature and pH of Solution on Hydride Growth", Corrosion Science, **14**, 533 (1974).
- [15] N. Nakamura, Y. Fukaya, G. Nakayama, H. Ueda, and M. Akashi: "Stress-Corrosion Crack Initiation Behavior in a-Titanium Used for Nuclear Waste Disposal Overpack," CORROSION 2000 Conf., NACE International, Paper No. 195 (2000).
- [16] 神徳敬, 中山元, 川上進, 明石正恒, 朝野英一, 大和田仁, 大槻彰良:"チタンの水素脆化寿命評価", 第 22 回バックエンド夏期セミナー資料集(2006).
- [17] N.E. Paton, J.C. Williams: "Effect of Hydrogen on Titanium and Its Alloys," in "Hydrogen in Metals," I.M. Bernstein, A.W. Thompson, Eds., ASM, pp. 409-431 (1974).
- [18] C.R. McKinsey, R. Stern, M. Parkins: Trans. Am. Soc. Metals, **50**, 438 (1958).
- [19] R. Otsuka: Sci. Papers I.P.C.R., **54**, 97 (1960).
- [20] N.D. Tomashov, V.N. Modestova, S.T. Galuznov, E.A. Borisova, V.L. Zotov: in "Corrosion of Metals and Alloys, Collection No. 1," C.J.L. Booker, Eds., A.D. Mercer, Trans., N.L.L.S.T., Boston Spa, p. 196 (1964).
- [21] N.D. Tomashov, V.N. Modestova, A.S. Anatolev'a: in "Corrosion of Metals and Alloys, Collection No. 1," C.J.L. Booker, Eds., A.D. Mercer, Trans., N.L.L.S.T., Boston Spa, p. 207 (1964).
- [22] 水野忠彦, 新藤紀一, 諸住 高: 防食技術, **26**, 185-193 (1977).
- [23] H.Z. Xiao: Scri. Metall. Mater., **27**, 571 (1992).
- [24] 水野忠彦, 延興三知夫: "チタンの電解水素吸収反応に与える表面水素化物相の効果," 第 42 回腐食防食討論会講演集, 腐食防食協会, pp. 561-564 (1995).
- [25] Z.F. Wang, C.L. Briant, K.S. Kumar: Corrosion, **54**, 553-560 (1998).
- [26] G. Nakayama, K. Murakami, M. Akashi: "Assessment of Crevice Corrosion and Hydrogen Induced Stress Corrosion Cracking of Ti-Pd Alloys for HLW Overpack in Deep Underground Water Environments," Paper presented at MRS Fall Meeting, Dec., 2002, to be published.
- [27] 筒井光範, 藤瀬直正: 日本金属学会誌, **39**, 460 (1975).
- [28] R. Gruner, B. Streb, E. Brauer: "Hydrogen in Titanium,"

- Proc. 5th Inter. Conf. on Titanium,” Deutsche Gesekkschaft fur Metallkunde E.V., pp. 2571-2577 (1985).
- [29] 明石正恒, 佐々木英次, 辻川茂男: 材料と環境 2003 講演集, 腐食防食協会, No. s03c305 (2003).
- [30] P. Millenbach, M. Givon: J. Less Common Metals, **87**, 179 (1982)
- [31] N.T. Thomas, Ken Nobe: J. Electrochem. Soc., **117**, 622 (1970).
- [32] J.O’M. Bockris, A.K.N. Reddy: “Modern Chemistry,” McDonald, London, p. 1342 (1970).
- [33] 筒井光範, 藤瀬直正: 日本金属学会誌, **39**, 460 (1975).
- [34] 明石正恒, 深谷祐一, 中山 元, 佐々木英次, 辻川茂男: " α -Ti 合金における水素化物誘起応力腐食割れのプロセス模型", 投稿準備中